

T H E S E S
Présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour l'obtention du titre
de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS
(mention Sciences)

par
Jeane SEGALL

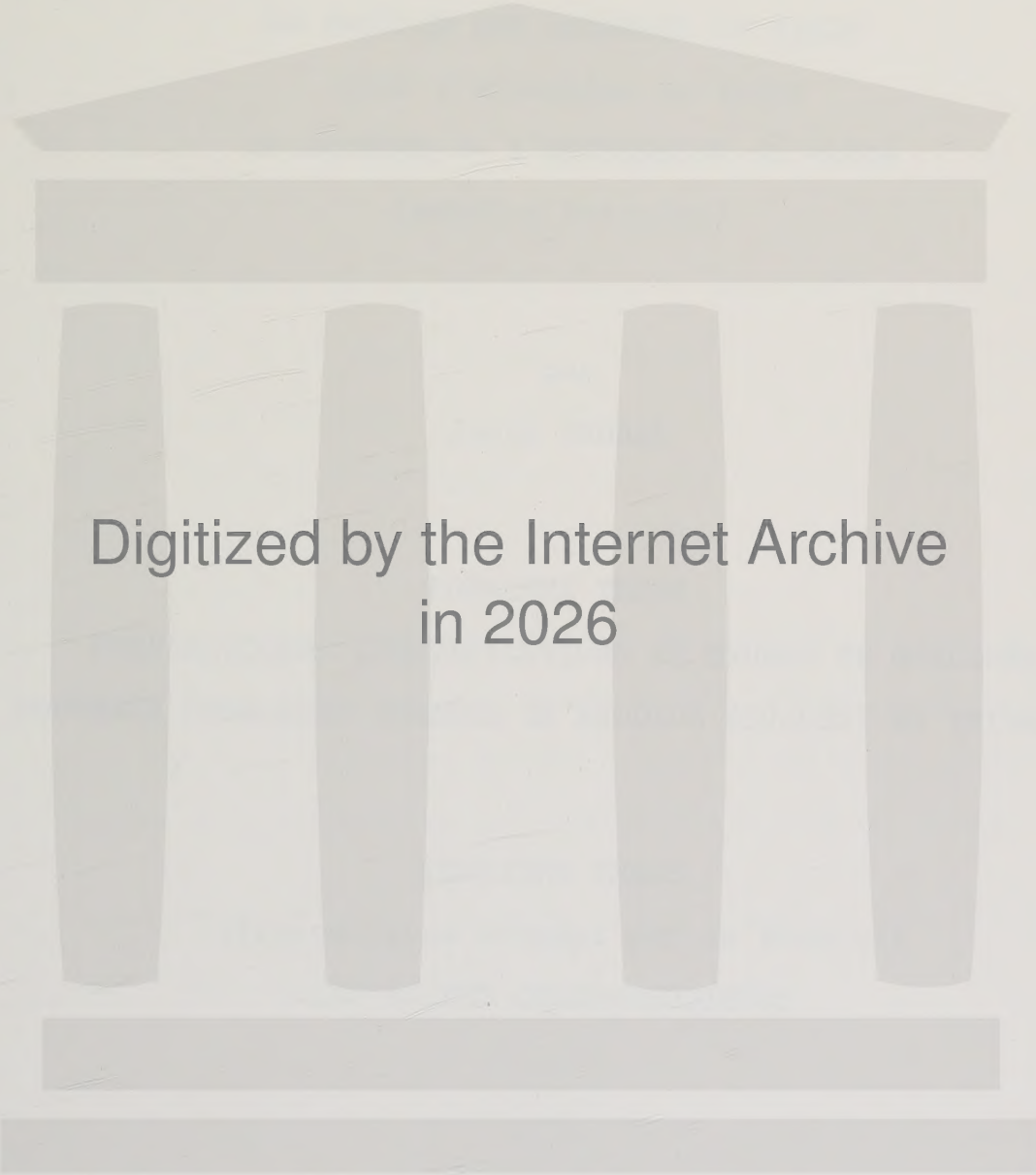
PREMIERE THESE
PREPARATIONS, IDENTIFICATIONS ET ETUDES DE QUELQUES
NOUVEAUX COMPLEXES AMMINES DU RHODIUM DIVALENT ET TRIVALENT

DEUXIEME THESE
(Propositions données par la Faculté)
LES ACIDES CHLORORRHODIQUES

Soutenues le 26 JUIN 1970 devant la Commission

Composée de : Président : J. AMIEL

Examineurs : P. SCUCHAY
G. PANNETIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551621_0023

T H E S E S
Présentées à
LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS
pour l'obtention du titre
de DOCTEUR de l'UNIVERSITE de PARIS
(mention Sciences)

par
Jeane SEGALL

PREMIERE THESE
PREPARATIONS, IDENTIFICATIONS ET ETUDES DE QUELQUES
NOUVEAUX COMPLEXES AMMINES DU RHODIUM DIVALENT ET TRIVALENT

DEUXIEME THESE
(Propositions données par la Faculté)
LES ACIDES CHLORORHODIQUES

Soutenues le 26 JUIN 1970 devant la Commission

Composée de : Président : J. AMIEL

Examineurs : P. SCUCHAY
G. PANNETIER

THESE

Présentée à

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour l'obtention du titre

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Sciences Mathématiques)

par

Monsieur

ALBERT THOMAS

Présentée par M. THOMAS, Docteur en Sciences Mathématiques

La Faculté des Sciences de Paris a reçu le rapport de M. THOMAS, Docteur en Sciences Mathématiques

Le 15 Mars 1920

(Exposé des motifs de la thèse)

Les thèses de doctorat



Sciences de Paris, le 15 Mars 1920

Composé de : M. THOMAS, Docteur en Sciences Mathématiques

Présentée par M. THOMAS, Docteur en Sciences Mathématiques

Cette thèse a été préparée dans le laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur Guy PANNETIER.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à Israel Mining Industries (Haïfa, Israel) et à Monsieur le Docteur L.M. SHORR en particulier, qui ont bien voulu me donner la possibilité de passer mon année sabbatique à la Faculté des Sciences de Paris.

Mes remerciements vont enfin à mes camarades de laboratoire pour leur aide constante.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - Le rhodium (III)-phosphato-diaquo-monoammine	4
1 - Préparation.....	4
2 - Identification et Propriétés.....	5
CHAPITRE II - Le μ -sulfato-bis (dihydroxo-aquo-monoammine) dirhodium (III), hydrogènesulfato-dihydroxo- monoammine-rhodium (III).....	11
1 - Préparation.....	11
2 - Identification du Produit.....	12
3 - Structure proposée.....	14
CHAPITRE III - Le di- μ -acetato-bis [(aquo) - acetato - hydroxo-ammine] dirhodium (III), ses produits d'addition, d'hydrolyse et de réduction.....	16
1 - Préparation.....	16
2 - Identification des Produits.....	18
3 - Propriétés.....	25
4 - Structures proposées.....	30
CONCLUSIONS GENERALES.....	33
BIBLIOGRAPHIE.....	36

INTRODUCTION

V. LEBEDINSKII⁽¹⁾ a entrepris, il y a une quarantaine d'années, l'étude systématique des complexes amminés du rhodium. Il a noté que les composés les plus stables et les plus faciles à obtenir sont ceux qui contiennent un nombre impair de groupements ammoniac. Or, bien que l'on connaisse un certain nombre de ces complexes, les composés monoamminés du rhodium le sont assez peu.

J. MELLOR⁽²⁾ dans son traité de Chimie Minérale décrit seulement les complexes di-à hexa-amminés du rhodium. Il n'y a que dans l'ouvrage de P. PASCAL⁽³⁾ où sont mentionnés les composés chloro- et nitrito- monoamminés du rhodium.

En utilisant le produit monoammine nouvellement synthétisé, la rhodium (III)- trihydroxo - monoamminé ^(4,5), comme réactif, notre idée directrice était d'essayer d'obtenir une famille inédite de complexes monoamminés du rhodium, et ce par simple échange des groupements hydroxo avec des anions de différents acides, suivant :



où A = anion monovalent

L'objet de ce travail est donc d'une part de décrire la manière dont quelques acides de nature différente réagissent avec la rhodium (III) - trihydroxo-diaquo-monoammine, et d'autre part, d'étudier les produits obtenus.

Nous avons utilisé des acides minéraux forts comme l'acide phos-

phorique et l'acide sulfurique, et un acide organique faible, l'acide acétique. Les produits obtenus sont respectivement : la rhodium - phosphato - diaquo - monoammine, le μ - sulfato -bis (dihydroxo - aquo - monoammine) - dirhodium, hydrogènesulfato - dihydroxo - monoammine - rhodium, et le di - μ - acetato - bis [aquo) - acetato - hydroxo - monoammine] - dirhodium.

Tous ces produits sont nouveaux; on ne connaît que quelques dérivés penta-ou tétra-amminés contenant des anions similaires : ainsi PASCAL⁽³⁾ mentionne le produit $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})_2], \text{H}_3\text{PO}_4, 4 \text{ H}_2\text{O}$; quant à W. GRIFFITH⁽⁶⁾, qui a publié en 1967 la plus récente monographie sur les métaux de la mine du platine, il écrit : " Contrairement à l'iridium, le rhodium ne semble former aucun complexe de coordination avec les phosphates; du moins l'existence d'aucun d'entre eux n'a été définitivement établie ".

En ce qui concerne les sulfates complexes du rhodium, B. DIXON⁽⁷⁾, et plus récemment A. POWELL⁽⁸⁻¹⁰⁾ n'ont préparé que des sulfates penta - et tetra - aminés.

Pour les composés aminés du rhodium trivalent avec l'acide acétique, on connaît seulement un perchlorate ionique acétato-penta-amminé.⁽¹¹⁾

S. JOHNSON⁽¹²⁾ et récemment J. KITCHENS^(13,14) ont commencé l'étude des complexes de l'acétate du rhodium divalent.

Tous les composés dont nous venons de parler ont l'avantage d'être inédits; aussi leur étude a paru intéressante dans le cadre d'une meilleure connaissance de la chimie du rhodium dont l'importance ne cesse de croître par ses applications catalytiques.

Nous décrirons successivement la préparation, l'identification et quelques-unes des propriétés des complexes monoamminés du rhodium contenant respectivement l'anion orthophosphorique, sulfurique et acétique.

CHAPITRE I - LA RHODIUM - PHOSPHATO - DIAQUO - MONOAMMINE

Le produit de départ, la rhodium (III)-trihydroxo-diaquo-monoammine, $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]^0$, préparé et décrit par G. PANNETIER et coll.^(4,5) est un complexe vrai du rhodium trivalent. Ce produit se présente comme une poudre jaune-paille, insoluble à l'eau.

L'action de l'acide orthophosphorique sur ce complexe conduit au composé : rhodium (III)-phosphato-diaquo-monoammine, $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]^0, x \text{ H}_2\text{O}$ avec $x = 2,5$. Le produit est pratiquement insoluble, sauf dans les acides forts; il est également non-conducteur donc non-ionique.

En chauffant, (sous azote) le complexe se décompose en aboutissant vers 600° C au rhodium métallique légèrement mélangé à de l'oxyde de rhodium.

1. PREPARATION

9,5 g (0,040 mole) du produit de départ, la Rh(III)-trihydroxo-diaquo-monoammine, ont été mouillés par quelques gouttes d'eau distillée pour obtenir une pâte homogène. Tout en remuant cette bouillie, on lui ajoute lentement 50 g (soit environ 0,25 mole) d'une solution d'acide orthophosphorique d'une concentration d'environ 50 %. Le mélange s'échauffe légèrement et le solide est complètement dissous après un chauffage de dix minutes à 60-70°C; on obtient alors une solution homogène rouge foncé. Après refroidissement celle-ci est versée goutte à goutte, dans un bécher contenant cinq cents ml d'alcool éthylique à 95 %. Il se produit immédiatement un précipité jaune, floconneux, dont

la suspension dans la phase liquide a été maintenue par agitation à température ambiante pendant une demi-heure; on la laisse ensuite décanter, puis on filtre le précipité en le lavant longuement à l'alcool éthylique, puis à l'eau pour éliminer les dernières traces d'acide phosphorique. Le produit obtenu, une poudre jaune foncé, amorphe aux rayons X a été séchée sous vide, (10^{-4} mm Hg) à basse température. On a obtenu 10,6 g, soit par rapport à $[\text{Rh}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ un rendement de 90 %. Les solutions de lavage ont été évaporées à basse température et l'on en a encore extrait 1,5 g d'un produit brun foncé - probablement un produit de décomposition - que nous avons disjoint du reste.

2. IDENTIFICATION ET PROPRIETES

Analyse élémentaire et observations préalables

L'analyse élémentaire du produit obtenu a montré que le produit contenait 4,8 % d'azote, 10,6 % de phosphore, 34,5 % de rhodium, donc un rapport molaire N/P/Rh de 1/1/1. Il est facile de démontrer que tout l'azote de la molécule y est renfermé sous forme d'ammoniac. En effet, qualitativement d'abord, lorsque l'on chauffe un peu de ce nouveau produit avec quelques gouttes d'eau et des pastilles de soude, on perçoit au bout de quelques secondes l'odeur de l'ammoniac déplacé par la soude; cette même manipulation a été rendue quantitative et nous avons dosé l'ammoniac éliminé sous l'action de la soude concentrée⁽¹⁵⁾. Le pourcentage en ammoniac du produit préparé représente 5,7 %, ce qui équivaut à 4,7 % en azote; ceci démontre donc que tout l'azote présent dans la molécule s'y trouve sous forme d'ammoniac.

Valeurs calculées pour la formule $[\text{Rh}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)], 2,5 \text{ H}_2\text{O}$:
N : 4,7 %, P : 10,5 %; Rh : 34,6 %

Spectre d'absorption infrarouge.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge du produit a été faite entre $4000\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant la technique des pastilles de bromure de potassium et un spectrophotomètre infrarouge Perkin Elmer 521. Le spectre obtenu est représenté Figure 1. On y trouve une région très absorbante entre $3400\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux mouvements de valence des vibreurs OH et NH. La bande observée à 1620 cm^{-1} est attribuée à la déformation dégénérée du groupement NH_3 et celles à $1300, 1290 \text{ cm}^{-1}$, à la déformation symétrique du même groupement. La région d'absorptions très fortes, $1100\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux liaisons $\text{P}=\text{O}$ et $\text{P}-\text{O}^{(16)}$; quant à la région $580\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$, on peut l'attribuer aux liaisons $\text{Rh}-\text{O}$ et $\text{Rh}-\text{N}^{(4,17)}$

L'analyse élémentaire du produit et l'interprétation de son spectre infrarouge nous permettent de nous faire une idée sur la nature du produit obtenu. Quelques unes de ses propriétés : sa solubilité, sa conductibilité et sa stabilité thermique nous apportent des informations supplémentaires sur la nature du produit.

Solubilité et conductibilité.

Nous avons étudié la solubilité du produit dans divers solvants; dans l'eau le produit est très peu soluble : moins de 10^{-4} mole/l. La conductibilité d'une solution aqueuse a été mesurée à température ambiante par un conductimètre de type Tacussel CD 7A. Une valeur d'environ $11 \mu\text{S}$ a été obtenue, alors que pour l'eau distillée utilisée on a obtenu $6 \mu\text{S}$ et pour une solution

10^{-4} molaire de KCl, 280 μ . Ces mesures montrent que le groupement phosphato est complexé et se trouve directement lié au rhodium. Le produit est soluble dans les acides H_3PO_4 , HNO_3 , HCl concentrés, même à température ambiante, et mieux encore à chaud (60° - 70° C), tandis que dans l'ammoniac concentré le produit est pratiquement insoluble. Avec les acides volatils il n'a pas été vérifié si l'évaporation redonnait le produit de départ.

Quelques solvants organiques ont été essayés : l'acétone, l'éther, l'acide acétique, la diméthylformamide, le tributylphosphate et l'hexaméthylphosphoramide. La solubilité, même à chaud, est pratiquement nulle dans ces solvants.

Etude thermogravimétrique.

L'étude thermogravimétrique du produit, faite sur une thermobalance Ugine-Eyraud B 60, montre qu'en chauffant en atmosphère inerte (azote) celui-ci est stable jusqu'aux environs de 80° C où commence une dissociation lente qui se prolonge jusqu'à 300° C, début de la décomposition proprement dite; une deuxième décomposition est observée à 500° C. La courbe de thermolyse est représentée Figure 2. Le Tableau I rassemble les observations que nous avons pu faire; chaque étape de cette thermolyse a été étudiée à part.

I - Le produit de départ, chauffé en thermobalance en atmosphère d'azote sec jusqu'à 300° C, après avoir perdu 15 % de son poids, est ensuite refroidi sans qu'il y ait de changement de masse; ensuite, le courant d'azote sec a été remplacé par un courant d'azote humide; on a alors observé un retour au poids initial. Cette expérience nous apprend que pendant cette première

étape le produit perd seulement de l'eau interstitielle ou de l'eau d'hydratation qui se trouve en dehors de la molécule du complexe proprement dit; cette quantité d'eau qui s'élimine au chauffage peut, en effet, se refixer d'une manière reversible à froid.

L'analyse élémentaire du produit (après élimination de cette eau d'insertion ou d'hydratation) nous donne un rapport molaire N/P de 1/1 (N : 5,4 %, P : 12,1 %); quant à son spectre d'absorption I.R., il contient les bandes caractéristiques des groupements OH, NH et PO.

II - Le produit obtenu après la deuxième étape consiste d'après le diagramme de diffraction de rayons X (en montage de Seeman-Bohlin avec une anticathode en fer $K\alpha = 1,93597 \text{ \AA}$) essentiellement en du rhodium métallique. Les distances interréticulaires observées (d_{hkl}) sont : 2,200 et 1,909 $\text{\AA}^{(10)}$. Ce produit est néanmoins très hygroscopique, donnant à l'eau une réaction nettement acide. L'acidité de cette solution (titrée à la soude au virage du jaune de méthyle) correspond pratiquement à la quantité totale du phosphate présent dans le produit de départ.

On en déduit donc, qu'en ce point de la pyrolyse après la perte de l'ammoniac et de l'eau liés au rhodium, le produit consiste en un mélange de rhodium métallique visible aux rayons X et de pyrophosphate de rhodium hydrolysable, ou d'anhydride phosphorique libre. Le spectre d'absorption infrarouge de ce produit contient d'ailleurs des bandes caractéristiques des groupements P = O et P - O dans les régions 1200, 1080 et 960 cm^{-1} (Figure 3).

III - Le produit obtenu après la troisième étape donne un

diagramme de diffraction de rayons X caractéristique du rhodium métallique, $d_{hkl} = 2,20, 1,91 \text{ \AA}^{(18)}$ et de l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 , $d_{hkl} = 2,59, 1,50 \text{ \AA}^{(19)}$.

Parallèlement le tube en quartz de la thermobalance est, à la fin de cette étape, intérieurement tapissé d'un solide blanc, soluble dans l'eau, donnant une réaction très acide, probablement du pentoxyde de phosphore volatilisé pendant la pyrolyse. Le produit résiduel était complètement neutre et totalement insoluble dans l'eau, excluant toute trace d'un produit oxydo-phosphoré.

IV - Ce produit final a été remis sur la thermobalance et chauffé jusqu'à 950°C sous un courant d'hydrogène pour réduire l'oxyde de rhodium encore présent dans le produit. Après quelques heures de chauffe à cette température, on a observé une perte en poids correspondant à 4 %, qui n'est pas encore toute la quantité d'oxygène présente dans le produit. Un diagramme de diffraction de rayons X du résidu montre encore, en effet, en dehors de la présence du rhodium métallique, de l'oxyde de rhodium ($d_{hkl} = 2,59, 1,50 \text{ \AA}^{(19)}$).

Pour vérifier par une autre méthode la présence de l'oxyde de rhodium et l'absence d'un corps à base de phosphate (comme par exemple du méta - ou du métapolyphosphate de rhodium) le spectre infrarouge du produit a été étudié. L'on y voit clairement des bandes d'absorption dans la région $600-500 \text{ cm}^{-1}$ que l'on attribue aux liaisons $\text{Rh-O}^{(17)}$ et en même temps l'absence des bandes d'absorption caractéristiques des phosphates (Figure 4).

Une analyse chromatographique des gaz émis en cours de dégradation thermique du rhodium(III) - phosphato-diaquo-monoammine,

a été faite sur une colonne de Chromosorb W-80-100 imprégné à 20 % du mélange di éthanol-amine (72 %), alcool laurique (18 %), iodure de sodium (10 %) (longueur = 0,75m, $d_i = 1/4''$)⁽²⁰⁾. Cette colonne avec de l'hélium comme gaz vecteur permet la séparation de l'eau et de l'ammoniac. On constate dès le début du chauffage un dégagement continu d'eau, ensuite vers 350°C un dégagement d'eau accompagné d'un faible dégagement d'ammoniac. Cette expérience confirme les données expérimentales observées auparavant.

L'analyse élémentaire, la spectrophotométrie d'absorption infrarouge, la conductibilité, l'analyse thermogravimétrique et la chromatographie des gaz émis pendant la dégradation thermique, nous ont permis de préciser la nature du nouveau composé, la rhodium (III)-phosphato-diaquo-nonoammine,
 $[Rh(PO_4)(H_2O)_2(NH_3)]^0, 2,5 H_2O$.

Nous supposons que le complexe obtenu est hexacoordiné, l'atome central de rhodium trivalent est lié à une molécule d'ammoniac, à deux molécules d'eau et par les trois dernières liaisons disponibles à l'anion orthophosphorique.

CHAPITRE II - LE μ -SULFATO-bis (DIHYDROXO-AQUO-MONOAMMINE) -
DIRHODIUM (III), HYDROGENE SULFATO-DIHYDROXO-MONOAMMINE-RHODIUM (III)

L'action de l'acide sulfurique sur la rhodium(III)-trihydroxo-diaquo-monoamine provoque la substitution d'un seul groupement hydroxo et conduit au composé :



le μ -sulfato-bis (dihydroxo-aquo-monoamine)-dirhodium(III), hydrogène sulfato-dihydroxo-monoamine-rhodium (III).

Le produit est soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques usuels.

La décomposition thermique du produit débute dès 60°C en aboutissant vers 800°C au rhodium métallique.

1. PREPARATION.

Une pâte homogène est préparée à partir de 6,0 g (0,029 mole) du rhodium-trihydroxo-diaquo-monoamine et environ dix ml. d'eau; on lui ajoute lentement 20 g d'acide sulfurique à 50 % (soit 0,1 mole). Le mélange s'échauffe et forme en même temps une solution rouge foncé.

En versant cette solution lentement dans un bécher contenant environ 500 ml. d'alcool éthylique à 95 %, l'on obtient un précipité jaune floconneux qu'on laisse décanter. Après filtration du précipité et lavage par l'alcool, on sèche le produit à basse température sous vide (10^{-3} mm Hg). On obtient ainsi 7,6 g d'un produit jaune orangé amorphe, que nous montrerons être :



soit un rendement de 95 %.

2. IDENTIFICATION DU PRODUIT.

Analyse élémentaire.

La présence de l'ammoniac dans la molécule a été reconnue par l'odeur dégagée à chaud, sous l'action d'une lessive fortement alcaline.

L'analyse élémentaire a montré que le rapport Rh/N était, comme dans le produit de départ 1/1, donc qu'il y avait un coordinat NH_3 par atome de métal. Pour le rapport Rh/S nous retrouvons un rapport de 1/0.66 (ou 3/2).

Valeurs trouvées :	$\frac{\text{Rh } \%}{36,1}$	$\frac{\text{N } \%}{5,1}$	$\frac{\text{S } \%}{7,9}$	$\frac{\text{H } \%}{4,5}$
--------------------	------------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

Valeurs calculées pour :

$[\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]_2 \text{SO}_4 [\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)]^+ \text{HSO}_4^-, 8 \text{H}_2\text{O} :$				
	37,0	5,0	7,7	4,3

Spectre d'absorption infrarouge.

Le spectre d'absorption infrarouge (Figure 5) du produit étudié contient, en dehors des bandes dues aux groupements NH et OH, et observées entre $3400\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'à 1620 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , une région d'absorptions très fortes qui correspond au groupement SO_4 . Ces bandes de valence assymétrique et synétrique, à 1030 cm^{-1} et 980 cm^{-1} sont décalées vers des fréquences plus faibles, cela par rapport aux bandes d'absorption des sulfates ioniques qui se situent vers 1150 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} (16). Ceci est généralement un indice du fait que le groupement auquel ces bandes se rapportent est coordonné au métal et vraisemblablement bidenté; quant à la bande observée à 1050 cm^{-1} , BELLAMY (16) attribue à cette région ($1060\text{--}1030 \text{ cm}^{-1}$) l'absorption des sulfates acides.

Dosage potentiométrique des groupements SO_4^{--} acides.

Pour vérifier la nature des groupements SO_4 , le produit étant soluble dans l'eau, nous avons dosé l'acidité d'une solution aqueuse par potentiométrie.

Une solution aqueuse, $0.98 \times 10^{-2} \text{M}$, contenant dans la prise d'essais 38 mg de sulfate (calculé comme H SO_4^-) a été titré par une solution 0.025 N de NaOH. Nous trouvons le point d'équivalence (Figure 6) à 5.0 ml. de NaOH (0.025 N) ce qui fait 12,5 mg H SO_4^- en solution. Cette expérience montre que parmi les anions présents dans la molécule, calculés comme H SO_4^- , un tiers seulement est ionisé; quant aux deux tiers qui restent ($2 \times \text{HSO}_4^- = 1 \text{ SO}_4^{--}$), ils sont coordonnés aux atomes métalliques.

Nous avons pu même précipiter, au moins qualitativement, le sulfate ionique, par une solution de chlorure de baryum. La conductibilité d'une solution aqueuse 10^{-4}M a été mesurée à température ambiante; une valeur de $25 \mu \text{v}$ a été trouvée, alors que pour l'eau distillée utilisée, on a obtenu $6 \mu \text{v}$.

Spectroscopie d'absorption dans le visible et l'U.V.

Le produit étant soluble dans l'eau, nous avons étudié le spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, d'une solution 10^{-2}M , sur un spectrophotomètre Beckman type DK 2A. Nous observons une bande à $400 \text{ m}\mu$ que nous pouvons attribuer à une transition $\text{dxy} \rightarrow \text{dz}^2$ et ensuite, vers $200 \text{ m}\mu$ une autre bande d'absorption très forte, qui est probablement due aux transferts de charges⁽²¹⁾ et pourrait obscurcir les autres bandes des transitions $\text{d} \rightarrow \text{d}$. Sans pouvoir déduire de cette étude la structure électronique du complexe, nous pouvons au moins affirmer, en nous

basant sur le travail de E. TORRIBLE⁽²¹⁾ que nous avons affaire à un complexe du rhodium trivalent, où le métal est associé à des coordinats oxygénés.

A l'exception de l'eau et des acides forts, H_2SO_4 , HNO_3 , nous n'avons pu trouver aucun autre solvant pour ce complexe. L'alcool, l'acétone, la diméthylsulfoxyde aussi bien que l'éther ou le benzène ne dissolvent pratiquement pas le produit.

Etude de la pyrolyse.

Nous terminons cette étude par l'examen du comportement du produit lorsqu'on le pyrolyse.

L'étude thermogravimétrique du μ -sulfato-bis (dihydroxo-aquo-monoammine)-dirhodium(III), hydrogènesulfato-dihydroxo-monoammine-rhodium(III), montre qu'en chauffant en atmosphère inerte (azote) le produit est stable jusqu'aux environs de $60^\circ C$ où commence une dissociation lente qui se prolonge jusqu'à $340^\circ C$. Ensuite, entre $340-360^\circ C$, le complexe se décompose et perd les coordinats : NH_3 , OH , H_2O et HSO_4 et à une température plus élevée, le groupement SO_4 coordiné. Le résidu obtenu après $850^\circ C$ consiste d'après le diagramme de diffraction de rayons X, uniquement en du rhodium métallique. La courbe de thermolyse est représentée Figure 7 et le Tableau II rassemble nos observations.

3. STRUCTURE PROPOSEE.

Nous n'avons pas assez des données expérimentales pour pouvoir préciser la structure du complexe. Néanmoins, l'ensemble des résultats obtenus permet d'énoncer les conclusions suivantes:

- a) Le rapport molaire $Rh/N/S = 3/3/2$

- b) L'azote de la molécule se trouve sous forme d'ammoniac et le soufre sous forme de sulfate.
- c) Le sulfate est coordonné à l'atome métallique; il y a un sulfate acide dans la molécule.
- d) Le sulfate acide est ionique tandis que le sulfate neutre est coordonné.
- e) L'atome métallique est coordonné (entre autres) à des coordinats oxygénés.

En supposant que les trois atomes de rhodium de la molécule forment entre eux des liaisons métalliques, nous pouvons envisager une structure hexacoordinée, dans laquelle chaque atome de rhodium est lié à une molécule d'ammoniac, à deux groupements hydroxo, à un autre atome de rhodium; deux atomes de rhodium sont ensuite pontés par un groupement sulfato et chaque atome coordonné à une molécule d'eau; quant au troisième atome de rhodium, il est coordonné au groupement du sulfate acide. La Figure 8 donne la représentation de cette structure envisagée.

Nous ne pouvons néanmoins vérifier cette hypothèse qu'en obtenant un produit cristallisé et en mesurant les distances interréticulaires par le diagramme de diffraction aux rayons X.

CHAPITRE III - LE DI- μ -ACETATO-bis [(AQUO)-ACETATO-HYDROXO-AMMINE]
DIRHODIUM(III), SES PRODUITS D'ADDITION, D'HYDROLYSE
ET DE REDUCTION.

L'action de l'acide acétique sur la rhodium(III)-trihydroxo-diaquo-monoamine conduit à un composé où seulement deux groupements hydroxo sont substitués par l'anion acétique.

Le produit obtenu qui est soluble dans l'eau, l'alcool et dans d'autres solvants organiques polaires, se comporte d'une manière différente des autres complexes décrits précédemment. La différence consiste dans son instabilité dans un milieu acide (même acétique) : en solution aqueuse, il s'hydrolyse facilement et en solution alcoolique il se réduit pour donner un complexe du rhodium divalent, le di- μ -acetato-bis (aquo-acetato-ammine)-dirhodium(II). Ce dernier produit s'hydrolyse à son tour et conduit à un complexe cristallin, le di- μ -acetato-hydroxo-aquo-ammine-rhodium(II), acetato-ammine-rhodium(II).

La décomposition thermique se produit à une température plus basse que les complexes phosphato et sulfato : dès 300°C, on aboutit au rhodium métallique; ceci est évidemment dû à la présence des coordinats organiques.

1. PREPARATION.

Une pâte homogène contenant 10,3 g (0,05 mole) de $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]^0$ et environ 10 ml d'eau est chauffée à 60-70°C; on lui ajoute alors 9 g (0,15 mole) d'acide acétique chaud. On obtient immédiatement une solution rouge foncé qu'on laisse refroidir. En versant cette solution goutte à goutte dans

un bécher contenant environ 500 ml d'acétone, on obtient un précipité jaune floconneux qu'on laisse décanter. Après filtration du précipité et lavage par l'acétone, on sèche le produit à basse température sous vide (10^{-3} mm Hg). On obtient ainsi 12,5 g d'un produit jaune orangé amorphe, soit, par rapport à $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2$ que nous désignerons par A dans ce qui suit, un rendement de 92 %.

Lorsqu'on répète la préparation en employant un excès d'acide acétique (soit pour 13,2 g, 0,067 mole de $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]$ 60 g, 1,0 mole, d'acide acétique), on obtient également à chaud une solution rouge foncé qu'on ne peut plus précipiter par l'acétone (pas plus d'ailleurs que par un autre solvant organique commun, probablement à cause de la grande solubilité du produit dans l'acide acétique). On évapore alors lentement à 60-70°C la solution, jusqu'à ce que l'on obtienne un mélange visqueux; on continue sous un vide moyen et à la fin, on sèche le produit obtenu sous 10^{-3} torr à basse température. On obtient ainsi 20 g d'un produit jaune orangé amorphe (soit un rendement de 98 %) que nous montrerons être $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2$, AcOH et désignerons par B.

Il est intéressant de noter que même en employant un large excès d'acide, on n'obtient pas la substitution complète de tous les groupements hydroxo du produit de départ.

On dissout 10 g, soit 0,018 mole du produit A dans environ 100 ml. d'alcool éthylique à 95 %, puis on y ajoute quelques gouttes d'acide acétique. La solution obtenue, rouge orangé, est chauffée à 50-60°C; au bout d'une heure environ, la solution a

viré graduellement au jaune, puis au vert foncé. Elle a ensuite été évaporée jusqu'à complète siccité. Le produit obtenu a été lavé à l'acétone et séché sous vide (10^{-3} mm Hg). Nous avons ainsi obtenu 9,1 g d'un produit vert amorphe avec un rendement quantitatif évalué par rapport à $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{NH}_3)]_2$ que nous appellerons C dans ce qui suit.

Si on répète la préparation en employant comme produit de départ, le produit B, l'addition d'acide acétique libre n'est plus nécessaire et on obtient encore le même produit final.

En essayant de faire cristalliser la poudre verte amorphe C, par évaporation lente à l'ambiante de sa solution aqueuse, on obtient en même temps qu'un départ d'acide acétique facilement perceptible à l'odeur, un produit vert très bien organisé, que nous montrerons correspondre à la formule :

$$\left[(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH}) \text{Rh}^{\text{II}} \begin{array}{c} \diagup \text{OAc} \\ \diagdown \text{OAc} \end{array} \text{Rh}^{\text{II}} \begin{array}{c} \diagup \text{OAc} \\ \diagdown \text{OAc} \end{array} (\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3) \right]$$
 et que nous désignerons par D.

2. IDENTIFICATION DES PRODUITS.

Observations préalables et analyses élémentaires.

A aucun moment de la préparation des produits A, B, C, D, il n'y a d'élimination d'ammoniac; qualitativement, l'action d'une lessive fortement alcaline sur les produits déplace l'ammoniac que l'on reconnaît à l'odeur. Comme le produit de départ, la trihydroxo-diaquo-monoamine-rhodium contient un coordinat NH_3 par atome de Rh, il est raisonnable de penser que l'association Rh-NH_3 se conserve quand on fait agir l'acide acétique et que les nouvelles structures obtenues, contiendront encore par atome de

rhodium une molécule d'ammoniac, aussi bien qu'un ou plusieurs groupements acetato et les coordinats hydroxo et aquo. De fait, les analyses élémentaires de ces produits, A à D, vérifient bien que le rapport N/Rh est toujours égal à 1, donc qu'il y a un coordinat NH_3 par atome de métal.

	<u>Rh %</u>	<u>N %</u>	<u>C %</u>	<u>H %</u>
Valeurs trouvées pour <u>A</u> :	39,0	5,5	16,5	4,4

Valeurs calculées pour

$[\text{Rh}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{NH}_3)] x$:	37,7	5,1	17,5	4,4
---	------	-----	------	-----

avec $x = 1, 2 \dots n$

Valeurs trouvées pour <u>B</u> :	34,2;35,1	4,7;4,8	19,0;20,1	4,7;5,0
----------------------------------	-----------	---------	-----------	---------

(deux préparations distinctes)

Valeurs calculées pour

$[\text{Rh}(\text{OAc})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{NH}_3)] x$:	34,0	4,6	19,9	4,6
---	------	-----	------	-----

avec $x = 1, 2 \dots n$

Valeurs trouvées pour <u>C</u> :	40,1	5,0	19,0	5,1
----------------------------------	------	-----	------	-----

Valeurs calculées pour

$[\text{Rh}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)] x$:	40,2	5,4	18,7	4,3
--	------	-----	------	-----

avec $x = 1, 2 \dots n$

Valeurs trouvées pour <u>D</u> :	44,3	6,0	14,5	4,8
----------------------------------	------	-----	------	-----

Valeurs calculées pour

$[\text{Rh}(\text{OAc})_{3,2}(\text{OH})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)] x$:	44,0	6,0	15,3	4,3
---	------	-----	------	-----

avec $x = 1, 2 \dots n$

Spectres d'absorptions infrarouge.

Le dépouillement succinct des spectres d'absorption infra-

rouge (mesurés de 4000 à 250 cm^{-1} en utilisant la technique des pastilles de bromure de potassium) nous montre que les préparations ainsi obtenues contiennent d'une part le groupement NH_3 caractérisé par les diverses bandes du radical NH aussi bien que le groupement OH , et d'autre part le groupe CH_3COO se signalant à la fois par les radicaux carboxylés et par les bandes du vibreur CH .

Les enregistrements observés sont semblables pour tous les produits, mais le produit D étant bien cristallisé, la résolution avec ce dernier est meilleure.

Les spectres obtenus sont représentés Fig. 9 et 10; dans le Tableau III nous avons groupé les affectations assignées aux diverses bandes observées.

Les enregistrements obtenus appellent les remarques suivantes : on note déjà qu'il n'y a guère qu'une différence entre le spectre d'absorption de A et celui de B : l'absence pour le premier d'une bande à 1715 cm^{-1} caractéristique du groupe $-\text{COOH}$ libre; la présence de cette bande confirme bien qu'il faut regarder B comme un produit d'addition de A avec l'acide acétique. Nous noterons d'autre part deux autres résultats (retrouvés pour tous les produits A à D):

- la bande de valence symétrique ν_1 de $\text{C}\equiv\text{O}$ des groupements CH_3COO et celle ν_2 asymétrique de ce même vibreur, respectivement à 1380 - 1430 cm^{-1} et à 1530 - 1580 cm^{-1} , sont décalées vers les fréquences moins élevées, cela par rapport aux bandes d'absorption de cette même liaison qui se situent vers 1700-1750 cm^{-1} pour un groupe non complexé. Ceci est l'indice d'après

T. STEPHENSON⁽²²⁾ et K. NAKAMOTO⁽¹⁷⁾ du fait que le groupement CH_3COO , auquel ces bandes se rapportent, est très coordonné au métal et sans doute bidenté. Ce résultat avait déjà été observé par S. CENINI et coll.⁽²³⁾ dans des composés du rhodium divalent dimère, où les deux atomes de rhodium sont également pontés par un CH_3COO bidenté.

- la différence $(\nu_2 - \nu_1)$ entre les deux bandes d'absorption symétrique et asymétrique du groupement carboxyle est d'autre part supérieure à 100 cm^{-1} . Ceci serait également d'après K. NAKAMOTO⁽²⁴⁾, spécifique des groupements carboxyles coordonnés; enfin le dédoublement de la bande attribuée à la déformation symétrique à $1380-1430 \text{ cm}^{-1}$ serait également d'après KARRAKER⁽²⁵⁾ une bonne indication de la forte coordination entre le groupe carboxyl et le métal.

Etude par R.M.N.

L'étude par résonance nucléaire magnétique (R.M.N.) des produits obtenus a été faite, en employant l'eau lourde comme solvant et un appareil de type Varian 60 MHz. Les résultats qualitatifs étant semblables pour les quatre composés, nous représentons le résultat obtenu pour l'un d'entre eux, Figure 11. On peut y distinguer d'une part les protons hydroxyliques (OH ou OH_2) et les protons ammoniacaux (NH_3) et d'autre part une région où l'on trouve deux sortes différentes de liaisons CH : un singulet d'abord, très aigu, caractéristique des protons méthyliques, ensuite une bande plus large généralement spécifique des protons méthyléniques.

Deux constatations en découlent : d'une part, en dehors des groupements CH_3COO , il n'y a pas d'autres coordinats hydrogénés que les seuls OH , H_2O et NH_3 que nous avons fait intervenir et d'autre part nous sommes amenés à supposer que la molécule du complexe contient deux sortes de groupements CH_3COO . Pour l'un, la liaison C-H a une valeur parfaitement déterminée, typique d'un groupement CH_3 qui ne subit aucune modification; pour l'autre, la liaison C-H a une dimension moins fixe parce qu'influencée par le voisinage de groupements $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ dont les deux atomes d'oxygène participent à une coordination avec l'atome métallique central. Il y a alors résonance entre les deux formes limites $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ et $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$, modification de la densité électronique autour du carbone lié à ces deux atomes d'oxygène et par contrecoup, répercussion sur la longueur des C-H liés au groupement carboxylique.

Nous avons, bien entendu, essayé d'obtenir par intégration le rapport OH/NH/CH , mais la mesure est rendue impossible par suite de l'échange isotopique signalé plus haut entre les protons de l'ammoniac et des radicaux OH et le deutérium de l'eau lourde. La seule mesure quantitative que nous ayons pu faire a été le rapport entre les deux différents protons méthyliques; celui-ci égal à 1 (pour les produits A et C), est en parfait accord avec le double fonctionnement des groupements CH_3COO qui se coordonnent de deux façons différentes autour du métal (Fig. 16 et 17). C'est à une interprétation du même genre que S. CENINI⁽²³⁾ avait d'ailleurs fait appel pour expliquer le dédoublement des bandes de résonance du groupement méthyl dans des complexes acétato- β -dicétonato du rhodium.

Spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet.

En enregistrant les spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet, nous obtenons des résultats différents pour les produits A et B d'une part et C et D d'autre part. Les mesures ont été faites avec des solutions aqueuses $10^{-2}M$, en utilisant un spectrophotomètre Beckman type DK-2A. Le Tableau IV résume les résultats acquis.

Nous constatons d'une part la présence de quatre bandes d'absorption à : 410, 310, 250 et 195 $m\mu$ pour les produits A et B et d'autre part, cinq bandes d'absorption à : 587, 395, 305, 255 et 195 $m\mu$ pour les produits C et D. Si l'on compare ces résultats, on constate déjà que le fait de présenter une bande supplémentaire, celle à 587 $m\mu$, oblige à n'envisager qu'une diminution d'une unité de la valence du rhodium par rapport à un composé trivalent, du rhodium. Comme le nombre de cinq bandes observées correspond à la structure d^7 du rhodium divalent, celle du rhodium contenant quatre bandes, correspond obligatoirement à d^6 , c'est-à-dire au rhodium trivalent, résultat que l'on peut à priori concevoir puisque l'on partait du $[Rh^{III}(OH)_3(H_2O)_2(NH_3)]$ pour les premiers produits A et B. Nous reviendrons ultérieurement d'ailleurs sur la valence du rhodium dans ces quatre produits et nous démontrerons par une expérimentation directe, indépendante de la précédente que C et D sont des composés du rhodium divalent.

Nous noterons en outre que J. KITCHENS^(13,14) en étudiant les spectres d'absorption d'acétates de rhodium divalent coordonné à diverses molécules, trouve pour la bande que nous obtenons

à 587 m μ des valeurs comprises entre 530 et 584 m μ lorsque les coordinats auxquels est lié le rhodium II sont l'ammoniac ou l'eau. Les comparaisons que nous pouvons faire par ailleurs, entre les valeurs que nous obtenons et celles qui ont été signalées pour d'autres complexes du rhodium trivalent lié à des coordinats azotés ou oxygénés, montrent qu'on trouve les mêmes bandes (Tableau IV)

Susceptibilité magnétique.

La mesure de la susceptibilité magnétique effectuée à deux températures, 18°C et - 194°C a montré que les quatre composés A à D sont diamagnétiques.

Comme nous avons montré déjà et montrerons encore plus loin que les complexes C et D font intervenir le rhodium à l'état divalent, pour que de telles molécules soient diamagnétiques, il faut admettre une liaison ou une interaction entre les deux atomes de rhodium, donc l'existence de molécules dimères. Cette règle souffre néanmoins une exception⁽²⁵⁾ en ce qui concerne les dérivés du rhodium II : c'est celle d'une série de sels d'un anion divalent, les Rh^{II}- maléonitrile-dithiolates : $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_2]^{--}$ qui, bien que diamagnétiques, n'ont qu'un atome métallique dans leur structure (et encore est-il possible que le rhodium y soit tétracoordonné et que cet anion :

$$\left[\begin{array}{ccccc} \text{NC} & & \text{S} & & \text{S} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{C} & & \text{Rh} & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ \text{NC} & & \text{S} & & \text{S} \end{array} \right]^{2-}$$

soit coplanaire).

A ce stade de nos investigations, nous pouvons identifier les quatre produits obtenus A à D comme des complexes dont nous allons rapidement passer en revue les caractéristiques :

- a) chaque atome de rhodium est coordonné à une molécule d'ammoniac,
- b) chaque atome de rhodium est coordonné à : $3/2 - 5/2$ groupements CH_3COO selon le cas,
- c) les groupements acetato sont fortement coordonnés formant des complexes bidentés; le produit B contient de l'acide acétique libre,
- d) dans les complexes A et B le rhodium se trouve à l'état trivalent,
- e) dans les complexes C et D, le rhodium se trouve à l'état divalent,
- f) tout au moins les complexes C et D contiennent une liaison métal-métal.

Ces conclusions nous permettent d'identifier les complexes étudiés mais l'étude de leur comportement chimique est nécessaire pour élucider leur structure.

3. PROPRIETES.

Solubilité.

Les complexes de A à D sont solubles dans l'eau : 50 g/l environ à la température ambiante; dans l'alcool cette solubilité diminue de moitié et descend aux environs de 20 g/l.

La diméthyl sulfoxide dissout bien les produits A et B en produisant des solutions rouges foncé, mais moins bien les produits C et D qui donnent naissance à des solutions rouges et à des solides insolubles également rouges. Ce changement de couleur indique une interaction entre le solvant et la molécule du complexe,

probablement un échange des coordinats.

Avec l'acetonitrile, il y a également interaction et il en résulte pour les complexes A et B une solution orangée; quant aux complexes C et D, on obtient une solution de couleur violette et un solide vert pâle. Ces produits, probablement nouveaux, n'ont pas été étudiés.

Les acides minéraux dissolvent ces complexes; on obtient des solutions de couleur rouge-orangé; en même temps qu'il y a probablement décomposition de la molécule et formation d'autres composés. L'acide acétique dissout également tous ces complexes; quant à l'acétone, l'éther, le benzène, ils ne dissolvent pratiquement pas aucun des complexes de A à D.

Stabilité en solution.

Ces complexes ne sont pas stables même en solution aqueuse ou alcoolique, en présence d'une quantité faible d'acide acétique. Les produits A et B en solution aqueuse, soumis soit à une évaporation lente à température ambiante, soit à chaud, donnent de l'acide acétique libre en solution et simultanément un solide mal cristallisé qui correspond à une formule brute où un groupe acétate est échangé par un groupe hydroxo, au total une hydrolyse partielle. Valeurs trouvées pour ce solide : Rh : 40,3 %, N : 5,1 %; C : 14,8 %; H : 4,9 %. Valeurs calculées pour : $[\text{Rh}(\text{OAc})_{3/2}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{3/2}(\text{NH}_3)]_2$: Rh : 40,1 % : N : 5,5 % ; C : 14,3 %; H : 4,4 %.

Le produit C en solution aqueuse soumis à une évaporation lente à température ambiante donne naissance au produit D, également

par hydrolyse partielle et échange d'un groupe acetato par un groupe hydroxo.

Nous avons essayé de déterminer la masse moléculaire du produit A par osmométrie à l'aide d'un appareil Mechrolab 302. Malheureusement, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, d'une part la solubilité de A n'excède pas 50 g/l (dans l'eau) et d'autre part à la température de l'expérience (50°C) il risque d'y avoir des hydrolyses. Les résultats obtenus doivent donc être considérés avec précaution et plus comme un ordre de grandeur qu'une valeur approchée. Les déterminations faites fournissent des chiffres compris entre 460 et 480; comme le monomère $[\text{Rh}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{NH}_3)]$ a comme masse moléculaire 273, on constate bien que la valeur expérimentale est plus voisine du dimère : $273 \times 2 = 546$ que du monomère.

La réactivité des produits en solution alcoolique diffère pour une solution contenant de l'acide acétique libre ou n'en contenant pas : le complexe A dissous dans l'alcool et soumis à une évaporation lente donne un produit orangé mal cristallisé qui, après avoir été séché sous vide (10^{-3} mm Hg) jusqu'à poids constant, contient encore de l'alcool éthylique d'addition. Ce dernier est mis en évidence par R.M.N. sous la forme d'un triplet à 1,1 - 1,3 ppm et 3,5 - 3,7 ppm. Le produit correspond alors à : $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2^0$, x $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Lorsque le complexe B, qui contient de l'acide acétique d'addition (ce qui résulte de son observation par spectrophotométrie infrarouge et ce que nous vérifierons plus loin par conductométrie et mesure du pH de ses solutions aqueuses) est dissous dans l'alcool éthylique et

qu'on le chauffe lentement, au bout d'une heure environ la couleur orangée de la solution se transforme graduellement en vert foncé.

En répétant l'expérience avec le complexe A en présence d'acide acétique libre, ce dernier se comporte comme le complexe B.

Le produit obtenu par évaporation de la solution verte est le complexe C.

Lorsque nous chauffons maintenant la solution alcoolique, faiblement acide, dans deux béchers identiques, (I) et (II) et dans l'un d'eux, (II) nous faisons barbotter un courant d'air, nous observons les faits suivants : en chauffant modérément au bout de quelques heures (II) reste identique à ce qu'il était au départ (-à une certaine évaporation près du solvant-) alors que (I) vire du jaune orange au vert foncé. Dans (II) l'oxygène de l'air a inhibé la réduction du Rh-III en Rh-II, ce qui ne s'est pas produit pour (I). Il suffit d'ailleurs d'interrompre dans (II) le courant d'air pour que le changement de teinte ait lieu.

De même, si l'on met dans deux récipients la même solution aqueuse verte du complexe C additionnée d'un peu d'acide acétique et qu'à l'un d'eux on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée à 30 %, on peut constater, sans que l'on ait à chauffer, qu'au bout de vingt quatre heures, celui qui contient l'oxydant est devenu jaune orange alors que l'autre est resté identique à lui-même.

Ces opérations mettent donc en évidence la possibilité de passer de A ou B au produit vert C par réduction, ou réciproquement de celui-ci au complexe jaune-orangé A ou B, par oxydation.

Comme nous avons montré que le complexe C contient du rhodium à l'état divalent (par spectrophotométrie en ultra-violet et visible), il devient évident que dans A et B nous avons affaire à un rhodium trivalent.

Caractère non-ionique des groupes acetato.

Pour vérifier si les groupements CH_3COO sont liés dans les molécules des complexes de manière ionique ou covalente, nous avons mesuré la conductibilité et le pH des solutions aqueuses. Dans le Tableau V nous rassemblons les résultats obtenus à température ambiante.

	TABLEAU V					
Conductibilité ^{a)} (μv)	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>H₂O</u>	<u>CH₃COOH</u>
	6	9	6	6	5	-
pH ^{b)}	4.20	3.70	4.50	4.80	-	3.41

a) solutions 10^{-4}M

b) solutions 10^{-2}M

En calculant pour le produit B la concentration des ions correspondant à l'acide libre et ce, d'après la formule connue :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C), \text{ où } \text{pK}_a, \text{ pour l'acide acétique} = 4,75^{(27)},$$

on obtient pour la concentration $C = 0,6 \times 10^{-2}\text{M}$. Ceci indique

que chaque molécule monomère du produit B contient environ une demi molécule d'acide libre. Le même calcul fait pour les produits A, C, D montre que la quantité d'acide libre est négligeable.

Nous pouvons donc conclure que les groupements acétato des produits ne sont pas ioniques, sauf une molécule sur cinq pour le produit B qui correspond ainsi à un composé d'addition que forme A avec une molécule de CH_3COOH pour donner B.

Décomposition thermique.

Nous terminons l'étude de ces complexes acétato-amminés par l'examen de leur comportement lorsqu'on les pyrolyse.

L'étude thermogravimétrique des complexes faite sur une thermobalance Ugine-Eyraud, B 60, montre qu'en chauffant en atmosphère inerte (azote) les produits sont stables jusqu'aux environs de 80°C où commence une dissociation lente qui se prolonge jusqu'à 270° - 300°C. Les complexes perdent d'abord les coordina-
nats : H_2O , NH_3 , OH (et CH_3COOH ionique dans le cas du complexe B) et ensuite, vers 300° - 350°C les groupements acétato coordonnés. Le résidu obtenu après 800°C consiste toujours, d'après le diagramme de diffraction de rayons X, uniquement en du rhodium métallique. C'est ainsi d'ailleurs que tous les titres des produits étudiés ont été déterminés. Les courbes de thermolyse sont représentées Fig. 12-15 et les Tableaux VI - VII rassemblent nos observations.

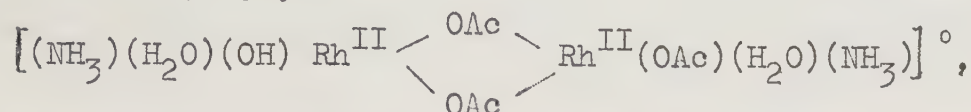
4. STRUCTURES PROPOSEES.

Tous les résultats cohérents précédents nous permettent de proposer comme modèles de A, B, C et D les formules développées correspondant aux Figures 16-18; elles sont de :

- A, c'est-à-dire de $[Rh^{III}(OAc)(HOH...OAc)(OH)(NH_3)]_2^0$
un di- μ -acetato-bis [(aquo)-acetato-hydroxo-ammine]-dirhodium-III
- B, c'est-à-dire de $[Rh^{III}(OAc)(HOH...OAc)(OH)(NH_3)]_2^0$, $ACOH$,
un produit d'addition du di- μ -acetato-bis-[(aquo)-acétato-hydroxo-ammine]-dirhodium-III, avec une molécule d'acide acétique.

- C, c'est-à-dire de $[\text{Rh}^{\text{II}} (\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{NH}_3)]_2^0$, un di- μ -acetato-bis (aquo-acetato-ammine)- dirhodium-II.

- D, c'est-à-dire de :



un di- μ -acetato-hydroxo-aquo-ammine-rhodium-II, acetato-aquo-ammine-rhodium-II.

Etude cristallographique du complexe D.

Un complément d'information nous est en plus apporté par l'étude du complexe D aux rayons X. Ce produit est parfaitement cristallisé et donne des cristaux de 2 à 3 mm de dimension. Il a donc pu être étudié en chambre de Weissenberg et de Buerger autour de la direction [010].

Les cristaux sont monocliniques avec pour paramètres :

$$a = 13,281 \pm 0.01 \text{ \AA}^\circ$$

$$b = 8,623 \pm 0.009 \text{ \AA}^\circ$$

$$c = 14,218 \pm 0.01 \text{ \AA}^\circ$$

$$\beta = 118,71^\circ$$

L'étude des extinctions montre que seules sont présentes les réflexions du type :

$$h \ k \ l \text{ avec } h + k = 2 \ n$$

$$h \ 0 \ l \text{ avec } l = 2 \ n \ (h = 2n)$$

Ces conditions sont celles des groupes d'espace :

$$C_c(Cs^4) \text{ et } C_{2/c} (C_{2h}^6)$$

La valeur moyenne de la densité déterminée par pycnométrie est $2,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Comme de ces informations on peut remonter au nombre de

molécules de D qu'il y a dans la maille élémentaire du cristal et que le résultat du calcul donne exactement 40 molécules de $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]$, on peut trouver là une confirmation supplémentaire des conclusions que nous avons avancées.

Comme d'un autre point de vue, on peut considérer le diagramme de poudres que nous avons fait avec D comme une sorte de fiche signalétique de ce composé, nous avons indiqué dans le Tableau VIII les distances interréticulaires observées et calculées.

L'étude a été conduite en transmission sur un montage Seeman-Bohlin avec et sans étalon interne.

L'indexation a été effectuée sur CDC 3600 et les paramètres ont été affinés par moindres carrés avec l'ensemble des réflexions.

Nous avons décrit dans ce chapitre quatre complexes du rhodium, dont deux (A et B) contiennent le métal à l'état trivalent et les deux autres (C et D) à l'état de valence II.

Les composés sont des dimères, contenant une liaison Rh...Rh, dont chaque atome de rhodium est ponté à l'autre par un ou deux groupements acetato et est coordiné de plus à une molécule d'ammoniac, un groupement hydroxyl (sauf C), une molécule d'eau (sauf A et B, où l'eau est probablement associée à un groupement acetate par un pont d'hydrogène) et un groupement acetate (sauf C où les deux groupements sont pontés).

Ces conclusions résultent de l'analyse élémentaire, des propriétés chimiques et des circonstances de formation de ces complexes, mais aussi de leur étude physique par spectrophotométrie d'absorption dans l'infra-rouge, le visible et l'ultra-violet, de leur étude par R.M.N., par conductimétrie et par diffraction aux rayons X.

CONCLUSIONS GENERALES.

La rhodium(III)-trihydroxo-diaquo-monoammine réagit avec les acides minéraux aussi bien qu'organiques, en échangeant les groupements hydroxo avec les anions des acides.

Même avec un excès d'acide l'échange n'est complet que pour l'acide orthophosphorique où l'on obtient :

$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]^\circ, 2,5 \text{ H}_2\text{O}$. L'acide sulfurique échange un seul groupement hydroxo et forme le produit :

$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]_2 \text{ SO}_4, [\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)]^+ \text{HSO}_4^-, 8 \text{ H}_2\text{O}$;

quant à l'acide acétique, il n'y a que deux groupements hydroxo qui sont échangés; on obtient :

$[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2^\circ$. Ce dernier produit se réduit facilement au complexe du rhodium divalent, le :

$[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{HOH}...\text{OAc})(\text{NH}_3)]_2^\circ$.

Tous ces produits ont été synthétisé avec un rendement presque quantitatif, généralement par précipitation à l'aide d'un solvant miscible à l'eau, dans lequel le complexe est insoluble. Le rapport $\text{Rh}/\text{NH}_3 = 1$ du produit de départ se conserve; il en résulte donc dans tous les cas des produits monoamminés.

Les complexes sont solides, de couleur jaune-orangé, sauf le produit de réduction du complexe acetato, qui est vert.

La solubilité varie selon l'anion de l'acide et s'accroît dans l'ordre suivant : $\text{PO}_4 < \text{SO}_4 < \text{OAc}$. Le premier, à base de phosphate est insoluble sauf dans les acides forts, tandis que les complexes acetato sont solubles à l'eau aussi bien que dans plusieurs solvants organiques polaires.

La réactivité chimique des produits s'accroît de la même manière : la rhodium-phosphato-diaquo-monoamine est stable, quant au di- μ -acetato-bis[(aquo)-acetato-hydroxo-ammine]-dirhodium(III), il s'hydrolyse et se réduit facilement, en formant le produit di- μ -acetato-bis(aquo-acetato-ammine)-dirhodium(II).

La décomposition thermique des complexes en atmosphère inerte commence généralement avant 100°C. Elle se poursuit lentement et est suivie d'une décomposition proprement dite entre 400° à 600°, pour la rhodium-phosphato-diaquo-ammine, aussi bien que pour le μ -sulfato-bis(dihydroxo-aquo-ammine)-dirhodium, hydrogènesulfato-dihydroxo-monoamine-rhodium. Le di- μ -acetato-bis[(aquo)-acetato-hydroxo-ammine]-dirhodium(III) aussi bien que ses produits de réduction et d'hydrolyse, à cause des radicaux organiques qu'ils contiennent, se décomposent complètement avant 300-350°C. Le produit final de décomposition est, dans tous les cas, le rhodium métallique pur, sauf pour celui contenant du phosphate, où le métal est légèrement contaminé par l'oxyde de rhodium. Les complexes sont non-ioniques donc non-conducteurs dans l'eau, sauf le produit à base du sulfate où l'un des groupements, le sulfate acide, est ionisé.

Les produits décrits dans ce travail sont des complexes à atome métallique hexacoordiné dans lesquels le rhodium se trouve à l'état trivalent ou divalent. Leur structure varie selon l'anion présent dans la molécule : la rhodium-phosphato-diaquo-monoamine est probablement un monomère; le di- μ -acetato-bis[(aquo)-acetato-hydroxo-ammine]-dirhodium (aussi bien que ses dérivés) est un

dimère, quant au μ -sulfato-bis(dihydroxo-aquo-ammine)-dirhodium, hydrogène-sulfato-dihydroxo-monoammine-rhodium, c'est probablement un trimère. Dans les deux derniers cas les anions forment des ponts entre les atomes métalliques d'une molécule.

Toutes les méthodes physiques d'étude précitées nous donnent de bonnes raisons de croire que les hypothèses structurales faites sont valables.

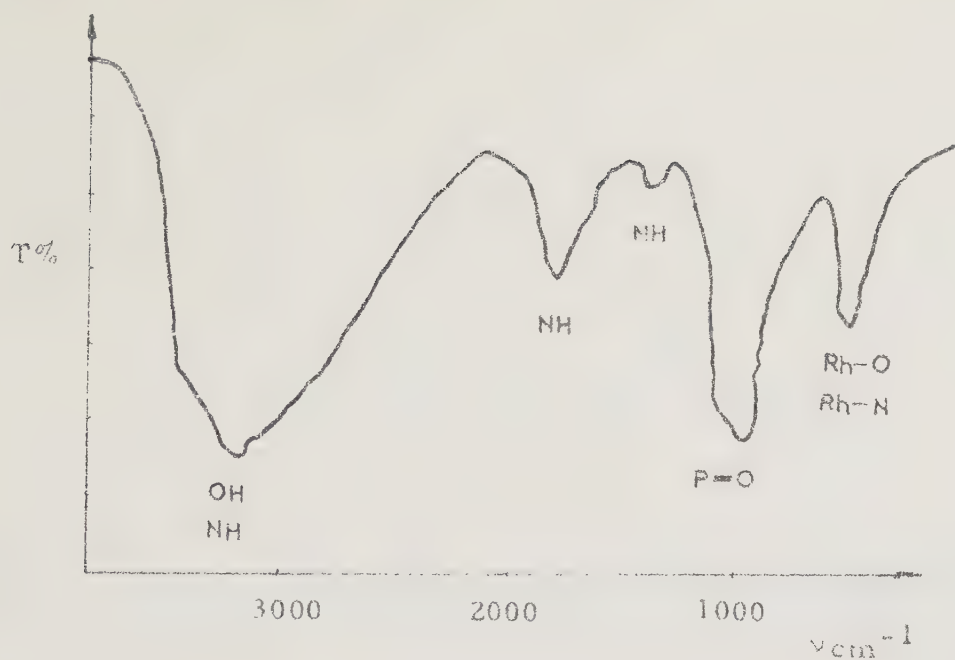


Fig. 1 Spectre d'absorption infrarouge du complexe phosphato.

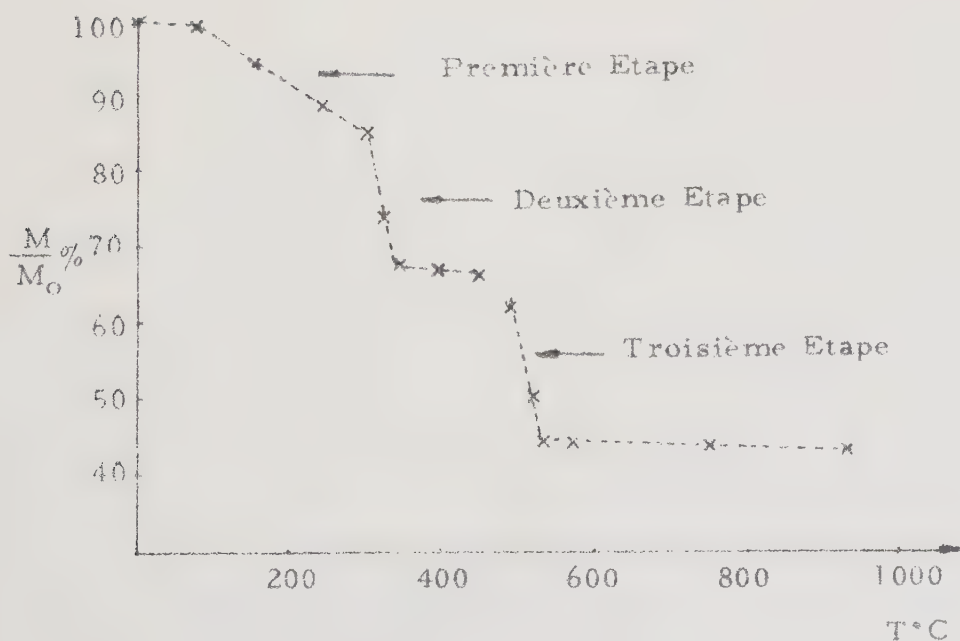


Fig. 2 Courbe d'analyse thermogravimétrique
(Vitesse de chauffe : 50 °C/h)

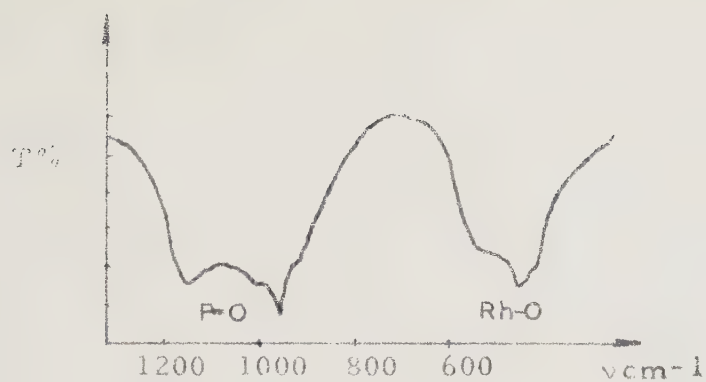


Fig. 3 Spectre d'absorption infrarouge du produit obtenu après la deuxième étape de la décomposition thermique.

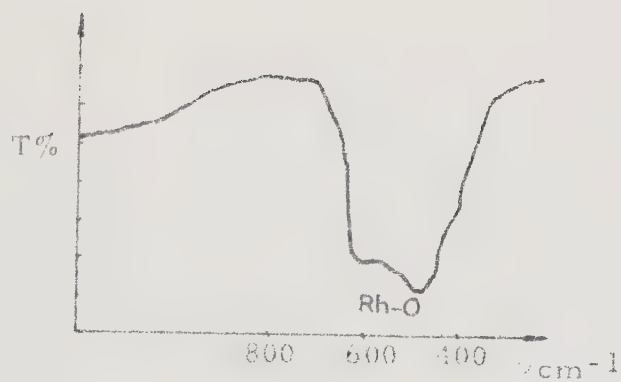


Fig. 4 Spectre d'absorption infrarouge du produit après la troisième étape de la décomposition thermique.

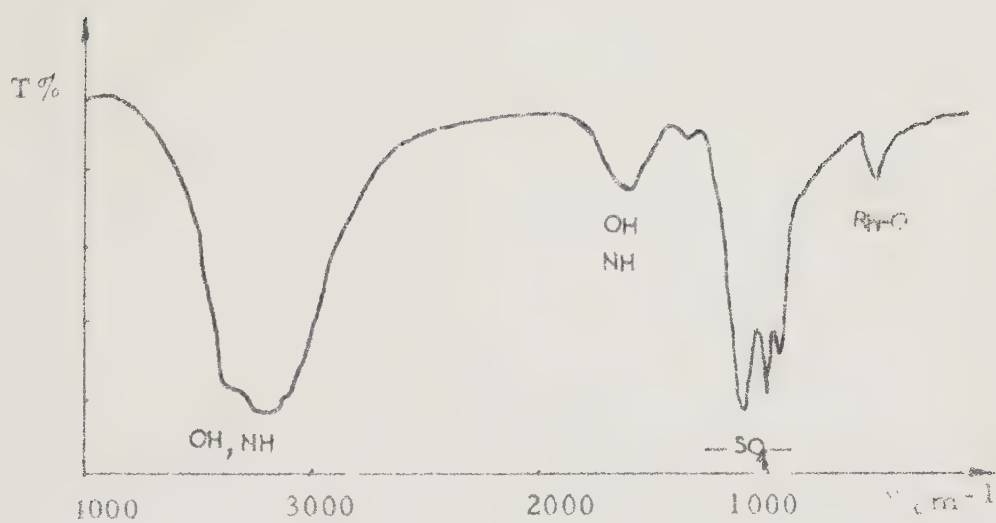


Fig. 5 Spectre d'absorption infrarouge du complexe sulfate.

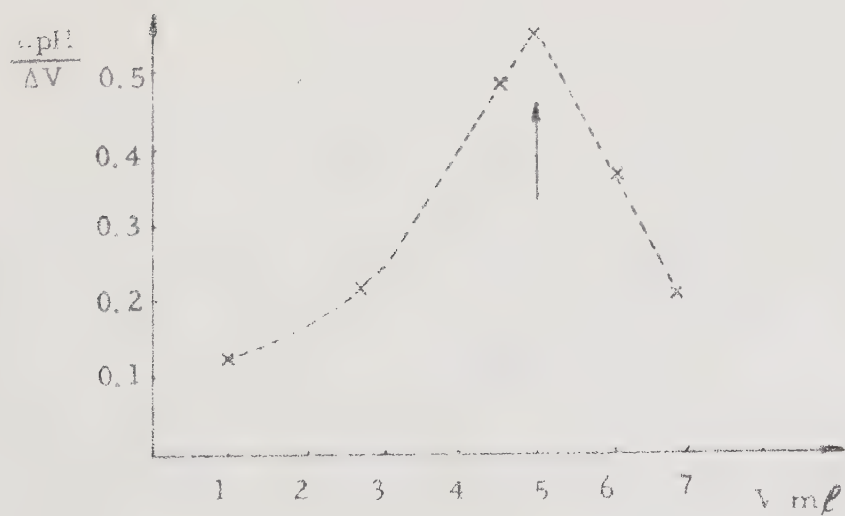


Fig. 6 Titration potentiométrique.

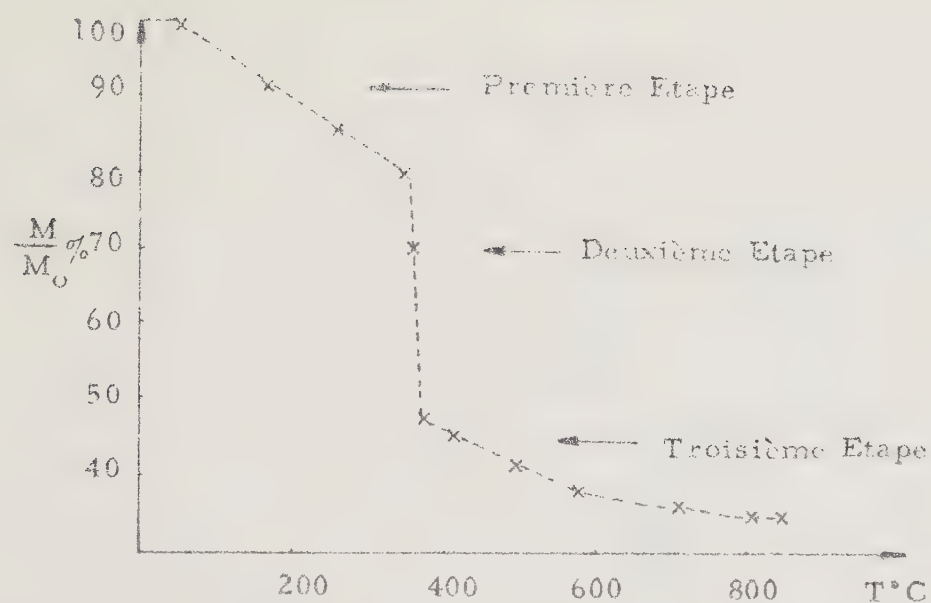


Fig. 7 Courbe d'analyse thermogravimétrique du complexe sulfato
(Vitesse de chauffe : 50°C/h)

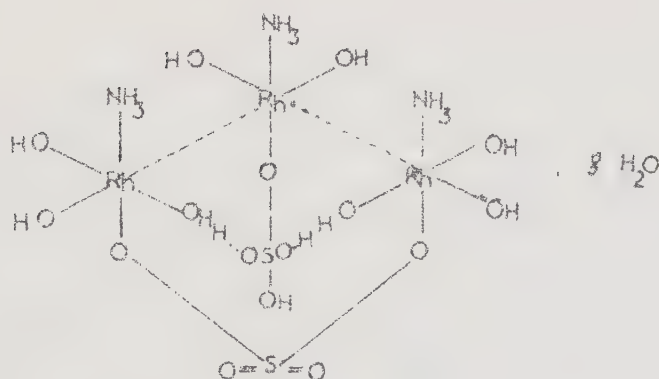


Fig. 3 Structure proposée pour le produit.



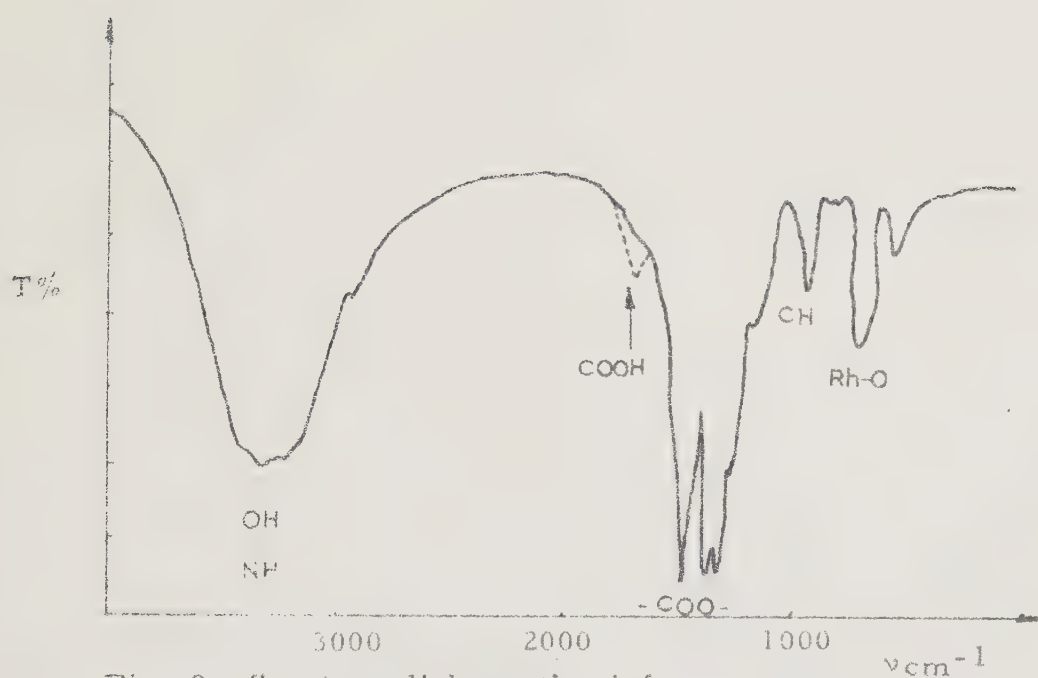


Fig. 9 Spectres d'absorption infrarouge

— complexe A

---- complexe B

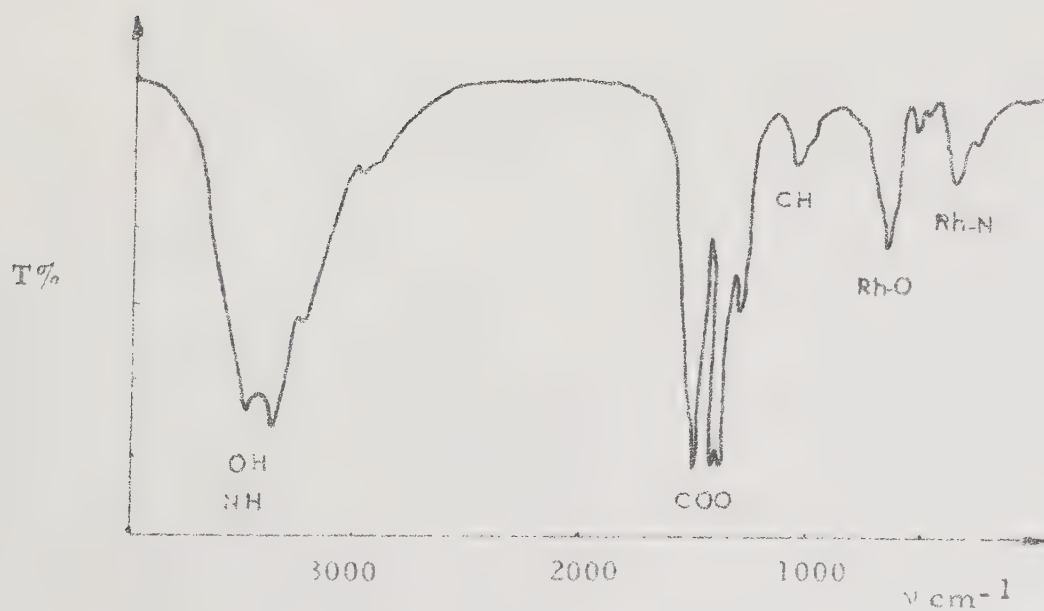


Fig. 10 Spectre d'absorption infrarouge du complexe D

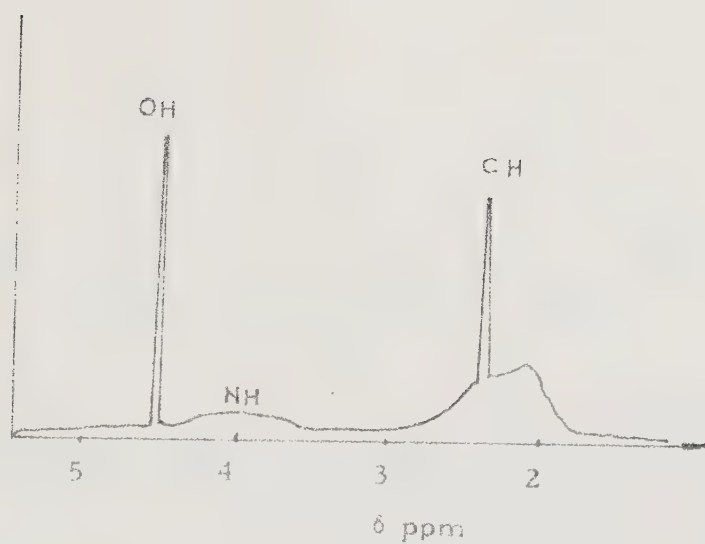


Fig. 11 La résonance nucléaire magnétique du complexe A
(3 - triméthylsilyl) - 1 - propane sulfonate de
sodium comme référence).

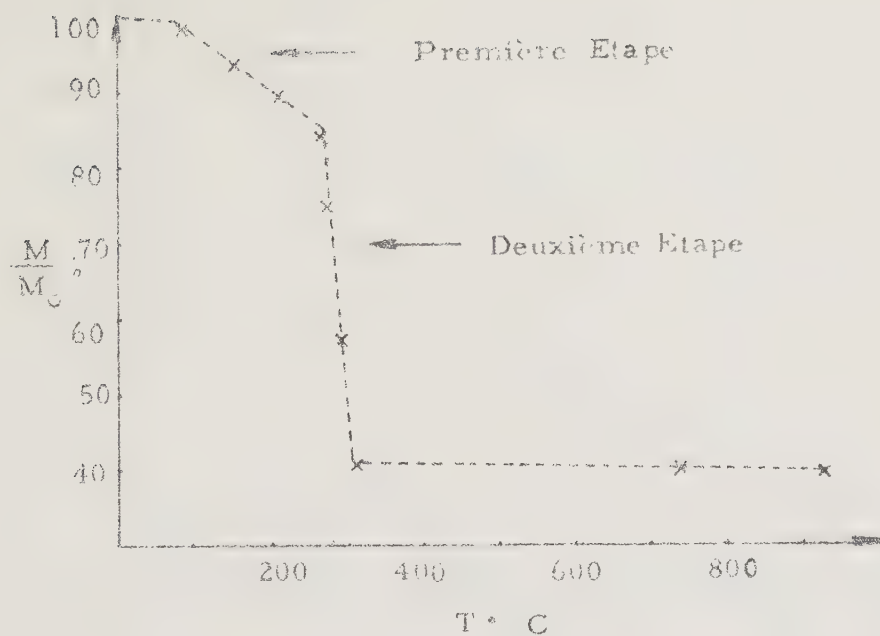


Fig. 12 Courbe d'analyse thermogravimétrique du produit A
(Vitesse de chauffe : 50°C/h)

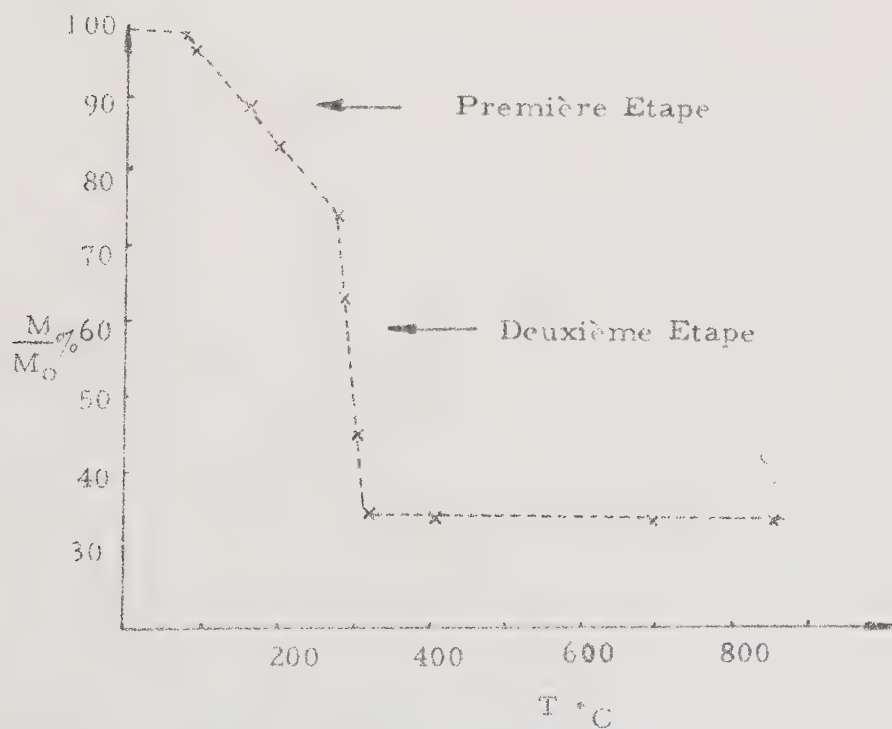


Fig. 13 Courbe d'analyse thermogravimétrique du produit B
(Vitesse de chauffe 50°C/h)

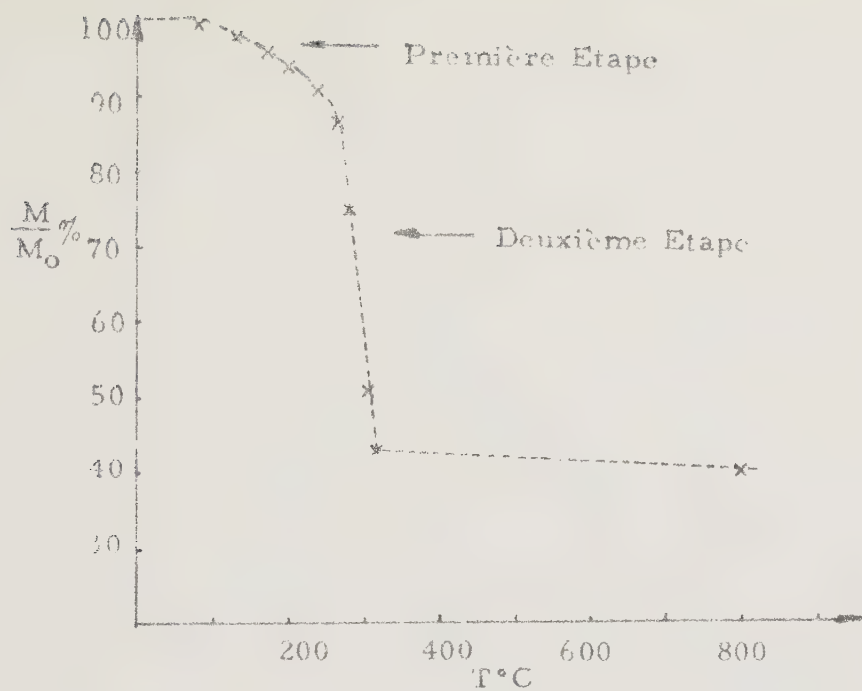


Fig. 14 Courbe d'analyse thermogravimétrique du produit C
(Vitesse de chauffe : 50°C/h)

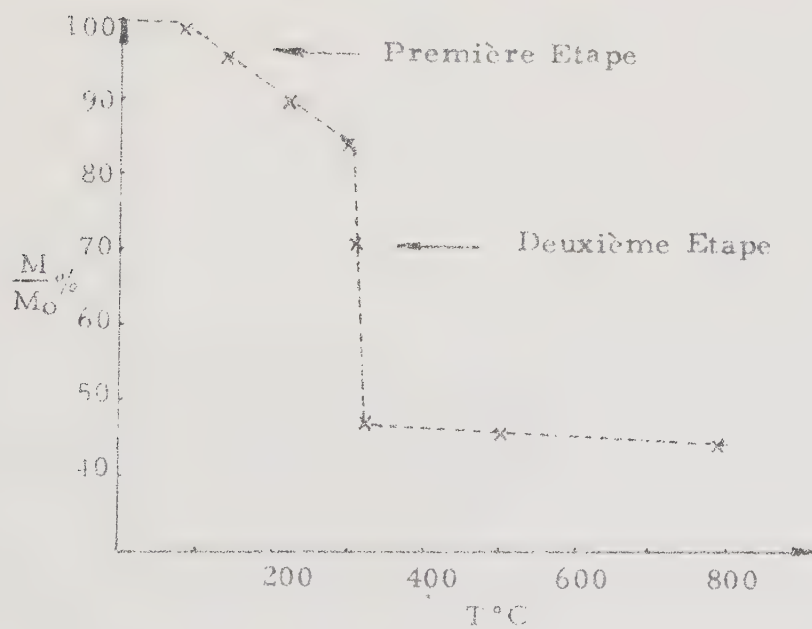


Fig. 15 Courbe d'analyse thermogravimétrique du produit D
(Vitesse de chauffe : 50°C/h)

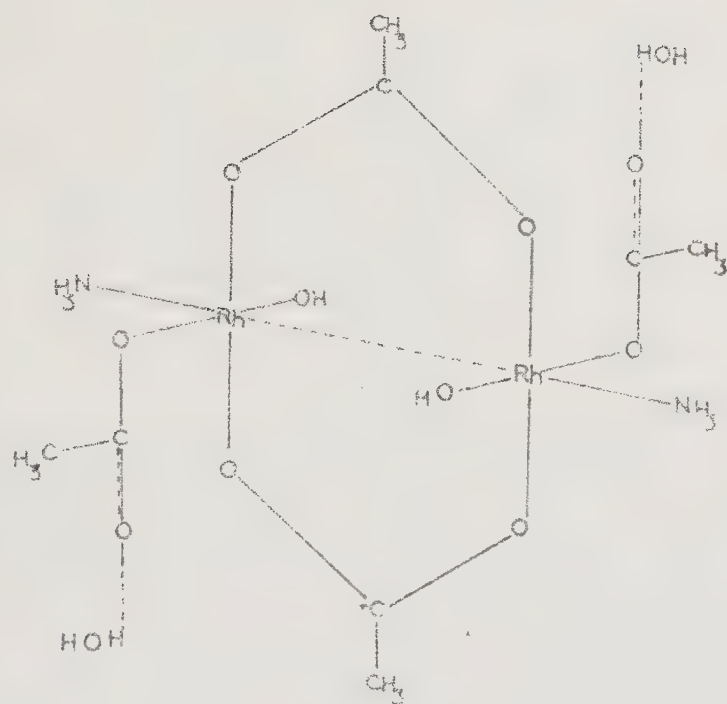


Fig. 16 Structure proposée pour le produit A :



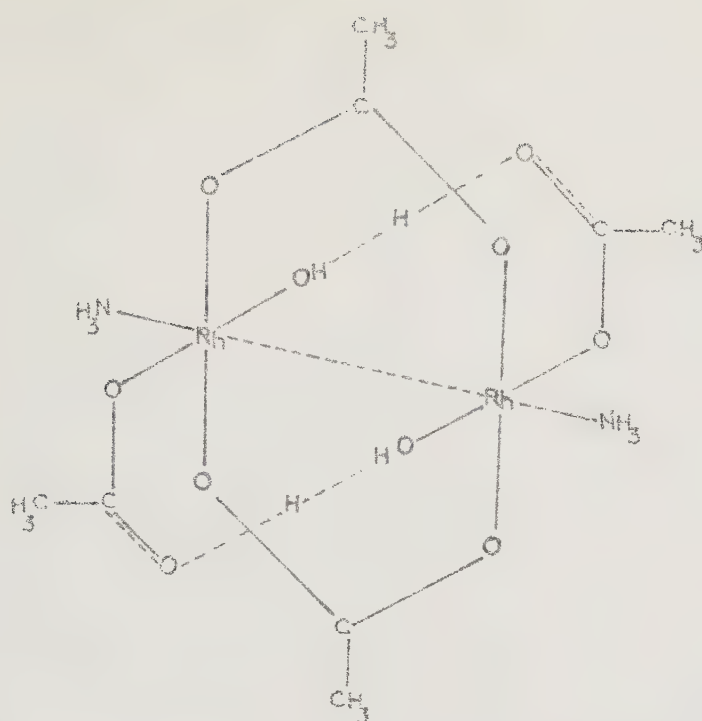


Fig. 17 Structure proposée pour le produit C :

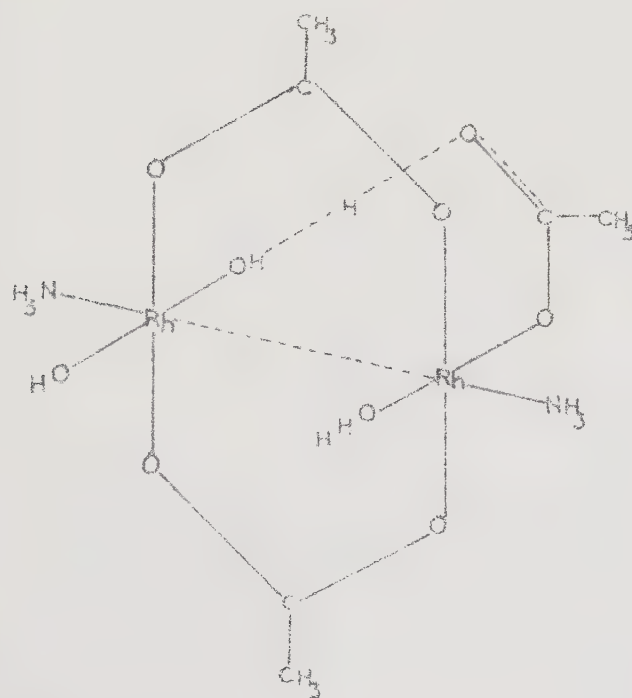


Fig. 18 Structure proposée pour le produit D :

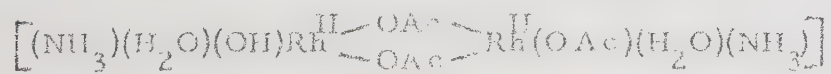


Tableau I
Etude Thermogravimétrique

Etape	Température °C	Observée	Perte en Poids (%)
1	25-300	15,0	Calculée pour le produit $[\text{Rh}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)]$ 2,5 H_2O
2	300-330	18,0	15,1 correspond à 2,5 molécules H_2O 17,8 correspond à 2 molécules H_2O 1 molécule NH_3
3	500-530	24,0	24,0 correspond à 0,5 molécule P_2O_5
4	950	43,0 ^(a)	43,1 ^(a) correspond à un mélange de Rh et Rh_2O_3

a) Poids résiduel

Tableau II

Etude Thermogravimétrique

Etape	Température °C	Observée	Perte en Poids (%)
1	60-340	18,0	Calculée pour le produit $[\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)]_2\text{SO}_4$, $[\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)]^+_{\text{HSO}_4^-}$, 8 H_2O
2	340-360	33,9	17,3; correspond à 8 molécules H_2O 3 molécules NH_3 2 molécules H_2O 6 groupements OH 1 groupement HSO_4
3	360-800	12,0	11,5; correspond à 1 groupement SO_4
4	850	36,1 ^(a)	37,0 ^(a) ; correspond à 3 atomes de Rh

a) Poids résiduel.

Tableau III

Interprétation des bandes d'absorption en infrarouge

Bandes observées (cm ⁻¹)			Interprétation des bandes	Référence
Complexe A	Complexe B	Complexe C	Affectation à :	
3400-3200(F)	3400-3200(F)	3500-3200(F)	OH et NH	17
2930 (f)	2930 (f)	2930 (f)	CH ₃	16
-	1715 (f)	-	C = O dans les acides aliphatiques saturés	17
1580-1530(F)	1580-1530(F)	1587 (F)	COO asymétrique ponté entre deux atomes métalliques	17 22-25
1430-1410-1380 (F)	1430-1410-1380 (F)	1440-1415(F)	COO symétrique ponté entre deux atomes métalliques	17 22-25
1330 (f)	1330 (f)	1350 (f)	CH ₃ symétrique	16
1040-1020(m)	1040-1020(m)	1050 (m)	CH ₃	16
950-920 (tf)	950-920(tf)	950-920(tf)	C-C	16
690 (m)	685 (m)	700 (m)	Rh-O	17
620 (m)	615 (m)	620 (m)	OCO	17
-	-	380-340(m)	Rh-N	17

F = Intensité forte; m = Intensité moyenne; f = Intensité faible; tf = Intensité très faible.

Tableau IV

Spectre d'absorption ultraviolet et visible

Bandes observées (λ max, m μ)		Transitions électroniques (a)		Bandes observées dans des complexes similaires	
Complexe A et B	Complexe C et D			Rhodium trivalent (λ max, m μ)	Rhodium divalent (λ max, m μ)
-	587	$dz^2 \longrightarrow dx^2 - y^2$		-	584-530 (13)
410	395	$dxy \longrightarrow dz^2$		400 (28)	440 (13)
310	305	$dxz (yz) \longrightarrow dz^2$		311 (29)	317 (13)
250	255	$dxy \longrightarrow dx^2 - y^2$		254 (30)	-
195	195	$dxz (yz) \longrightarrow dx^2 - y^2$		(b)	197 (13)

a. En attribuant au rhodium trivalent la configuration d^6 et au rhodium divalent la configuration d^7 .

b. Généralement, la limite des spectres décrits est à 200 m .

Tableau VI

Etude thermogravimétrique

<u>Complexe A</u>	<u>Etape</u>	<u>Température</u> °C	<u>Perte en Poids % :</u>	
			<u>Observée</u>	<u>Calculée pour le produit</u> $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{HOH} \dots \text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2$
	1	25-270	15,5	16,1; correspond à 2 molécules NH_3 2 molécules H_2O 1 molécule H_2O provenant de 2(OH)
	2	270-300	45,5	46,2; correspond à 4 groupements CH_3COO - 1 atome O provenant de 2(OH)
	3	800	39,0 ^(a)	37,7 ^(a) correspond à 2 atomes de Rh
<u>Complexe B</u>				<u>Calculée pour le produit</u> $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{HOH} \dots \text{OAc})(\text{OH})(\text{NH}_3)]_2$ <u>AcOH</u>
	1	25-270	24,0	24,5; correspond à 2 molécules NH_3 2 molécules H_2O 1 molécule H_2O provenant de 2(OH) 1 molécule CH_3COOH
	2	270-310	41,8	41,5; correspond à 4 groupements CH_3COO - 1 atome O provenant de 2(OH)
	3	820	34,2 ^(a)	34,0 ^(a) correspond à 2 atomes de Rh

a. Poids résiduel.

Tableau VII

Etude Thermogravimétrique

Complexe C	Etape	Température °C	Perte en poids (%)
			Observée
	1	25-270	14,0
	2	270-350	45,9
Complexe D	3	800	40,1 ^(a)
			Calculée pour le produit :
			$\left[(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Rh}^{\text{II}} \begin{array}{c} \text{OAc} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OAc} \end{array} \text{Rh}^{\text{II}}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3) \right]$
	1	25-300	16,0
	2	300-350	39,7
	3	800	44,3 ^(a)

2 H₂O
2 NH₃

46,1; correspond au départ de 4 groupements OAc

40,2^(a); correspond à 2 Rh

2 H₂O
2 NH₃

0,5 H₂O provenant de 1(OH)

3 OAc

0,5 0 provenant de 1(OH)

44,0^(a); correspond à 2 Rh.

a. Poids résiduel.

TABLEAU VIII

Diagramme de diffraction de rayons X du Complexe D en poudre.

<u>h k l</u>	<u>d obs</u>	<u>d calc</u>	<u>I/I₀</u>	<u>h k l</u>	<u>d obs</u>	<u>d calc</u>	<u>I/I₀</u>
11 $\bar{1}$	6,947	6,964	100	023	2,984	2,992	< 5
110		6,930		130	2,781	2,791	< 5
002	6,229	6,236	53	131	2,659	2,659	8
20 $\bar{2}$	5,902	5,899	83	31 $\bar{5}$		2,660	
200	5,810	5,825	20	42 $\bar{2}$	2,643	2,631	< 5
111	5,419	5,435	43	42 $\bar{3}$	2,584	2,581	< 5
11 $\bar{2}$		5,479		114		2,580	
11 $\bar{3}$	4,117	4,122	16	42 $\bar{1}$	2,560	2,568	9
021		4,075		20 $\bar{6}$	2,341	2,346	12
112		4,090		330	2,304	2,310	< 5
22 $\bar{1}$	3,606	3,617	23	40 $\bar{6}$	2,289	2,290	15
204	3,544	3,547	36	042	2,040	2,037	< 5
022		3,546		423	1,803	1,799	< 5
310		3,541		71 $\bar{2}$		1,803	
220	3,439	3,465	10	620	1,770	1,770	< 5
314	3,107	3,112	13	135	1,763	1,762	< 5
004		3,117		51 $\bar{9}$	1,543	1,541	< 5
221		3,117					

BIBLIOGRAPHIE

1. V.V. LEBEDINSKII, Izvest. Inst. Izucheniya Platiny i Drug. Blagorod. Metal., 12 (1935) 67
2. J.W. MELLOR, Inorganic and Theoretical Chemistry, T. XV, Longmans, London, 1957
3. P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, T. XIX, Masson, Paris, 1956
4. G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. ALEPÉE, P. DAVOUS et V. HUYNH, J. Less - Common Metals, 18(1969) 275
5. G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. ALEPÉE, P. DAVOUS et V. HUYNH, J. Less-Common Metals, à paraître
6. W.P. GRIFFITH, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals, Interscience, New York, 1967
7. B.E. DIXON, J. Chem. Soc., (1935) 779
8. A.R. POWELL, Plat. Metals Rev. 11 (1967) 58
9. J.A. OSBORN, A.R. POWELL et G. WILKINSON, Chem. Commun., 14 (1966) 461
10. K. THOMAS, J.A. OSBORN, A.R. POWELL et G. WILKINSON, J. Chem. Soc. A, 8 (1968) 1801
11. F. MONACELLI, J. Inorg. Nucl. Chem., 29(1967) 1079
12. S.A. JOHNSON, H.R. HUNT et H.M. NEUMANN, Inorg. Chem., 2(1963) 960
13. J. KITCHENS et J.L. BEAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 31(1969) 2415
14. J. KITCHENS et J.L. BEAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 49
15. G. CHARLOT, Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse Quantitative Minérale, Masson, Paris, 1966.

16. L.B. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules,
Wiley, New-York, 1962
17. K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, Wiley, New-York, 1963
18. H.E. SWANSON et R.K. FUYAT, Natl. Bur. Standards (U.S.)
Circ. 539, Vol. III, 1953
19. A. WOLD, R.J. ARNOTT et W.J. CROFT, Inorg. Chem., 2 (1963)
972
20. J.P. CONTOUR, J. TRANCHANT. et G. PANNETIER, Bull. Soc. Chim.
France, (1967) 2968
21. E.G. TORRIBLE, J. Inorg. Nucl. Chem., 28(1966) 907
22. T.A. STEPHENSON et G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem.,
29(1967) 2122
23. S. CENINI, R. UGO et F. BONATI, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967)
443
24. K. NAKAMOTO, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 4904
25. D.G. KARRAKER, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2815
26. E. BILLIG, S.I. SHUPACK, J.H. WATERS, R. WILLIAMS et
H.B. GRAY, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 926
27. C.D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 42^{Ed},
Chemical Rubber, Cleveland, 1960
28. B. SMITH et D.T. SAWYER, Inorg. Chem., 7 (1968) 922
29. W. PLUMB et G.M. HARRIS, Inorg. Chem., 3 (1964) 542
30. P. SPACU et C. GHEORGHIU, J. Less-Common Metals, 15 (1968)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Les acides chlororhodiques ."

Vu et approuvé

Paris, le 11er Juillet 19...70

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

